

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317423

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 55/00		9151-4G		
// B 0 1 J 38/00	Z	8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-104827	(71) 出願人	000217228 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月10日	(71) 出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
		(71) 出願人	591095915 小坂製錬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
		(72) 発明者	江澤 信泰 千葉県市川市高谷2015番地7 田中貴金属 工業株式会社市川工場内
		(74) 代理人	弁理士 森 浩之
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 白金族金属回収方法

(57) 【要約】

【目的】 自動車排ガス用触媒等の使用済触媒から白金族金属を短期間に高い回収率で経済的に有利に回収する方法を提供すること。

【構成】 使用済触媒と銅又は酸化銅とフラックス成分と還元剤を混合し熔融して白金族金属を金属銅中に吸収させ、次いで金属銅の部分を酸化させて酸化銅として分離し白金族金属を濃縮した金属銅を得る。分離された酸化銅は再使用することにより経済性をより高めることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素、アルミニウム、マグネシウム及び希土類金属の酸化物を主たる成分とする触媒担体に白金族金属が含浸された触媒から白金族金属を回収する方法において、該白金族金属が含浸された触媒と銅及び／又は酸化銅とフラックス成分と還元剤成分とを加熱溶解して白金族金属を金属銅中に吸収させた層と酸化物から成る層とした後、該金属銅を分離する第1のプロセスと、該分離した金属銅を加熱融解下で空気又は酸素を酸化剤として供給し酸化して金属銅の部分を酸化させた層と白金族金属が濃縮した金属銅の層にした後、これを分離する第2のプロセスとを含んで成ることを特徴とする白金族金属の回収方法。

【請求項2】 前記第2のプロセスで金属銅の部分を酸化させて生成する酸化銅を第1のプロセスで再使用するようにした請求項1に記載の白金族金属の回収方法。

【請求項3】 前記第2のプロセスの酸化剤として硝酸ナトリウム、硝酸カリウム又は酸化第二銅の何れか1種以上を加えるようにした請求項1又は2に記載の白金族金属の回収方法。

【請求項4】 前記第1のプロセスの還元剤成分として、主たる成分が卑金属、活性炭、樹脂であり貴金属を含有する回収物を用いるようにした請求項1から3までのいずれかに記載の白金族金属の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用の白金族金属を含有するコージライト、アルミナ等から成るハニカム状、ペレット状担体の使用済触媒（以下「SAC」という）から白金族金属を回収する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術とその問題点】 従来SACより白金族金属を回収する方法として王水などの酸に酸化剤を加えた溶液で白金族金属を抽出し、未溶解のSACと固液分離し洗浄する操作を繰り返し白金族金属を抽出した溶液に還元剤として卑金属、ヒドラジン、水素化硼素ナトリウム（SBH）等を加えて還元し濾過して回収する方法や、前記白金族金属を抽出した溶液の酸度を調節して有機溶媒による抽出法で白金族金属を抽出し、アンモニア等の適当な抽出液で逆抽出した後、還元剤を加えて還元し回収する方法等が用いられている。しかし王水等の酸による抽出法は白金族金属の抽出率が低く、それを解消するためには、繰り返し抽出処理を行うことが必要となり、抽出する酸を多量に消費することや、酸抽出した溶液が多量になり白金族金属が希薄なものとなるため還元して高い回収率とするには多くの労力と時間を要し経済性に欠けるという欠点がある。

【0003】 他に、銅、鉛、鉄の製錬プロセスにスラグ成分としてSACを加え、熔融して銅、鉛、鉄又はその

硫化物に白金族金属を吸収させ銅又は鉛の電解精製でアノードスライムとして白金族金属を取り出す方法や鉄を酸で溶解し有機溶媒抽出等の操作をして白金族金属を分離する方法等が用いられている。しかし、銅又は鉛の電解精製による方法では電極とした白金族金属を含む銅又は鉛の部分の全てを電解することはできず、残った電極部は次のものに加えて溶解し電極として電解するという方法がとられるため、白金族金属をすべて回収するために長時間を要することになり経済性に欠けるという欠点がある。又電解による方法の別の欠点として白金族金属のうちパラジウムやロジウムは電解液中に溶け出してしまいアノードスライムで回収できないため、電解液中に溶け出したパラジウムやロジウムは別の方法で回収しなければならないという点がある。なお鉄の製錬プロセスによるものは鉄中に白金族金属を高い濃度で含有させることが困難なため多量に鉄を使い、その白金族金属を吸収させて多量の鉄を溶解する酸は当然多く必要となりやはり経済性に欠けるという欠点があった。

## 【0004】

【発明の目的】 本発明は、上記従来技術の欠点を解決するためになされたもので、SACから白金族金属を回収する際に、高い回収率と短い処理時間で、しかも経済的に回収する方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム及び希土類金属の酸化物を主たる成分とする触媒担体に白金族金属が含浸された触媒から白金族金属を回収する方法において、該白金族金属が含浸された触媒と銅及び／又は酸化銅とフラックス成分と還元剤成分とを加熱溶解して白金族金属を金属銅中に吸収させた層と酸化物から成る層とした後、該金属銅を分離する第1のプロセスと、該分離した金属銅を加熱融解下で空気又は酸素を酸化剤として供給し酸化して金属銅の部分を酸化させた層と白金族金属が濃縮した金属銅の層にした後、これを分離する第2のプロセスとを含んで成ることを特徴とする白金族金属の回収方法である。本発明では前記第2のプロセスの酸化剤として硝酸ナトリウム、硝酸カリウム又は酸化第二銅の何れか1種以上を加えることができ、又前記第1プロセスの還元剤成分として、主たる成分が卑金属、活性炭、樹脂であり貴金属を含有する回収物を使用することができる。

【0006】 以下本発明の詳細について説明する。本発明の第1プロセスでは、破碎又は粉碎されたSACと、シリカ、炭酸カルシウム又は酸化カルシウム、酸化鉄等であってSAC成分によりガラス状の酸化物とするために適した混合比としたフラックス成分と、白金族金属を吸収するために銅及び／又は酸化銅と、コークス等である還元剤をそれぞれ適当な混合比として十分に混合した後、電気炉にて1300～1400℃に加熱して溶解する。上記温度で溶解を続けることでSACの主となる成分は溶解

したガラス状の酸化物（以下「スラグ」という）の層となり、コークス等の還元剤により還元された酸化銅は金属銅となり比重差により沈降して溶融した金属銅の層を形成する。又SACに含まれていた白金族金属はスラグ中に分散し、前記金属銅に吸収されて沈降し、金属銅の層へ吸収されてSACから分離される。

【0007】スラグ中に分散した白金族金属が金属銅に吸収されて沈降し、金属銅の層に吸収されるために十分な時間溶融した後、上層の溶融したスラグ層を電気炉より流出させ、次いで下層の溶融した金属銅の層を第2のプロセスを行う炉に導き分離する。前記第2のプロセスを行う炉に導かれた溶融した金属銅は溶融状態を保つ温度に加熱しながら空気又は酸素を酸化剤として吹き込み金属銅の部分を酸化する。これにより酸化された酸化銅の層が上層となり、下層は濃縮された白金族金属を吸収している未酸化の金属銅の層となる。

【0008】次いで炉を傾けて上層の酸化銅の層を流出して分離した後、下層の白金族金属が濃縮されている金属銅の層を流出させて冷却し固化する。このプロセスで重要なことは、第1プロセス終了後の白金族金属を吸収している金属銅の部分を酸化して酸化銅の層とし該酸化銅の層から白金族金属を吸収している金属銅を分離することで、白金族金属を濃縮する点にある。第1プロセス終了後の金属銅を急激に酸化して酸化銅の層を大量に発生させると白金族金属が酸化銅の層に混入するので、溶融した金属銅の表面でゆるやかに酸化を生じさせ酸化銅の層が炉を傾けて流出分離できる程度の層となった際に分離することが望ましい。なお更に酸化し分離する操作を繰り返し行い白金族金属の含有率を高めるようにしてもよい。この白金族金属の金属銅の層中の含有率は数重量%から80重量%の範囲で任意にコントロールできるが、白金族金属の回収率を高めるためには、25~75重量%の範囲とすることが好ましい。

【0009】又上記の炉を傾け流出させて分離した酸化銅の層は冷却し固化して単離し、この単離した酸化銅を第1のプロセスに再利用することで白金族金属の回収を向上させることができる。前記第2のプロセスにおいて金属銅の部分を酸化させる酸化剤として空気又は酸素を用いるが、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム又は酸化第二銅の何れか1種以上を添加して酸化を促進するようにしてもよい。なお前記酸化剤として、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムを用いた場合に酸化銅の層の上部に酸化ナトリウムあるいは酸化カリウムの層ができるが、酸化銅とともに炉を傾け流出して分離し冷却、固化して単離し、第1のプロセスに加えて第1のプロセスのフラックス成分として用いてもよい。

【0010】又第1のプロセスでは還元剤成分としてコークスを使用することが好ましいが、還元剤成分はコークスに限定されず、貴金属を含有する卑金属、活性炭、樹脂等を使用することもできる。特に貴金属を含有する

卑金属を用いるのは、SACに含まれる白金族金属が金属銅に吸収されるのと同様に貴金属も同時に金属銅に吸収されるので極めて効果的に高価な貴金属を同時に回収できるからである。

【0011】次に本発明の白金族金属回収方法に係わる実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】Ptを1000ppm、Pdを400ppm、Rhを100ppm含有したSAC（担体はハニカム状でコージライト80%、 $\gamma$ -アルミナ15%、その他酸化物5%）1000kgをクラッシャーにて5mm径以下に破碎したものに、フラックス成分として珪砂（シリカ）750kg、炭酸カルシウム1750kg、酸化鉄550kg、還元剤成分としてコークス粉150kg、酸化銅粉560kgを混合し、電気炉に入れ1350℃に加熱し溶融状態で4時間保持したのち、上層に生成したガラス状の酸化物層を電気炉の側面より流出させ、次いで下層の金属銅の層を電気炉の下部より加熱された酸化炉に導き、酸素40%とした酸素富化空気を融解している湯の表面に吹きつけ金属銅の部分を酸化し酸化銅の層が約0.5cmの厚さに生成したところで、酸化炉を傾けて酸化銅の層を流出させ、水冷した回転ロールに注ぎ冷却固化した。

【0012】又酸化炉中の融解している金属銅には酸素富化空気を吹き込み続け、同様に酸化銅の層が生成したところで酸化炉を傾け、酸化銅の層を流出させ冷却固化する操作を繰り返し行った後、白金族金属を濃縮した金属銅の層が約20kgとなったところで、加熱された小型の酸化炉に導き同様に金属銅の部分を酸化し酸化銅の層を流出分離する操作を繰り返し、融解している金属銅が約3kgとなったところで酸化操作を停止し、白金族金属を濃縮した金属銅を流出して冷却固化した。ここで、得られた白金族金属を濃縮した金属銅は3kgで、Pt含有率は33重量%、Pdは12重量%、Rhは3.2重量%であった。又以上の操作に要した時間は20時間であった。なお確認のため前記ガラス状の酸化物層中の白金族金属の含有率を分析したところ、Ptは1ppm以下、Pdは0.2ppm以下、Rhは0.1ppm以下であった。

【0013】

【実施例2】酸化銅粉中に実施例1で酸化して得た固化した酸化銅粉を加えたこと以外は実施例1と同様に操作したところ、得られた白金族金属を濃縮した金属銅は3kgで、Pt含有率は33重量%、Pdは13重量%、Rhは3.3重量%であった。又以上の操作に要した時間は20時間であった。なお確認のため前記ガラス状の酸化物層中の白金族金属の含有率を分析したところ、Ptは1ppm以下、Pdは0.2ppm以下、Rhは0.1ppm以下であった。

【0014】

【従来例】Ptを1000ppm、Pdを400ppm、Rh

を100 ppm含有したSAC（担体はハニカム状でコージライト80%、 $\gamma$ -アルミナ15%、その他酸化物5%）1000 kgをクラッシャーにて5 mm径以下に破碎したものに、フラックス成分として珪砂（シリカ）750 kg、炭酸カルシウム1750 kg、酸化鉄550 kg、還元剤成分としてコークス粉50 kg、銅片500 kgを混合し、電気炉に入れ1350℃に加熱し熔融状態で4時間保持したのち、上層に生成したガラス状の酸化物層を電気炉の側面より流出させ、次いで下層の金属銅の層を電気炉の下部より流出させて平板片に鑄造して2枚の電極とし、銅の電解槽の陽極とし、陰極を99.99%の銅板を用い、硫酸200 g/リットルの電解液で、電流密度220 A/m<sup>2</sup>で通電した。陽極が約82%溶出したところで、陽極、陰極及びアノードスライムを電解槽から取り出し、陽極は溶解して鑄造し直して電極とした。又アノードスライムを分析したところ、Pt 53重量%、Pd 17重量%、Rh 1.1重量%であったが、陰極の銅中にPd 12 ppm、Rh 7 ppmが含まれており、電解液中にはPdが33 mg/リットル、Rhが30 mg/リットルが溶出していた。なお以上の操作に要した日数は25日であった。電解液は脱銅電解して陰極に密着した銅は再利用し、脱銅した電解液は電解液として再利用した。

#### 【0015】

【実施例3】Ptを1000 ppm、Pdを400 ppm、Rhを100 ppm含有したSAC（担体はハニカム状でコージライト80%、 $\gamma$ -アルミナ15%、その他酸化物5%）1000 kgをクラッシャーにて5 mm径以下に破碎したものに、フラックス成分として珪砂（シリカ）750 kg、炭酸カルシウム1750 kg、酸化鉄550 kg、還元剤成分としてコークス粉100 kg、Pt 0.8重量%、Pd 0.3重量%、Rh 0.1重量%含有する活性炭粒50 kg、酸化銅粉560 kgを混合し、電気炉に入れ1350℃に加熱し熔融状態で4時間保持したのち、上層に生成したガラス状の酸化物層を電気炉の側面より流出させ、次いで下層の金属銅の層を電気炉の下部より加熱された酸化炉に導き、酸素40%とした酸素富化空気を融解している湯の表面に吹きつけ金属銅の部分を酸化し酸化銅の層が約0.5 cmの厚さに生成したところで、酸化炉を傾けて酸化銅の層を流出させ、水冷した回転ロールに注ぎ冷却固化した。

【0016】又酸化炉中の融解している金属銅には酸素富化空気を吹き込み続け、同様に酸化銅の層が生成したところで酸化炉を傾け、酸化銅の層を流出させ冷却固化

する操作を繰り返し行った後、白金族金属を濃縮した金属銅の層が約20 kgとなったところで、加熱された小型の酸化炉に導き硝酸ナトリウム5 kgを加え同様に金属銅の部分を酸化し酸化銅の層を流出分離する操作を繰り返す。融解している金属銅が約3 kgとなったところで酸化操作を停止し、白金族金属を濃縮した金属銅を流出して冷却固化した。ここで、得られた白金族金属を濃縮した金属銅は2.9 kgで、Pt含有率は48重量%、Pdは19重量%、Rhは5.2重量%であった。又以上の操作に要した時間は19時間であった。なお確認のため前記ガラス状の酸化物層中の白金族金属の含有率を分析したところ、Ptは1 ppm以下、Pdは0.2 ppm以下、Rhは0.1 ppm以下であった。以上の実施例1～3における操作でPt、Pd及びRhの回収率はそれぞれ99%以上であり、従来例ではPt 96%、Pd 95%及びRh 93%であった。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明は、白金族金属が含浸された触媒と銅及び/又は酸化銅とフラックス成分と還元剤成分とを加熱熔融して白金族金属を金属銅中に吸収させた層と酸化物から成る層とした後、該金属銅を分離する第1のプロセスと、該分離した金属銅を加熱融解下で空気又は酸素を酸化剤として供給し酸化して金属銅の部分を酸化させた層と白金族金属が濃縮した金属銅の層にした後、これを分離して白金族金属が濃縮された金属銅の層を得るための第2のプロセスとを含んで成っている。このように本発明方法は、白金族金属とSACがそれぞれ溶解した銅及び酸化銅により分離できるという性質を利用して白金族金属が担持されたSACから白金族金属を分離する方法である。

【0018】本発明方法では、従来のように多量の酸を使用せずに従って経済的にかつ使用済の多量の酸の後処理を考慮することなくSACから白金族金属を回収することができる。しかも第2のプロセスで得られる酸化銅を第1のプロセスに循環して再利用することも可能であり、これにより更に大幅なコストダウンを図ることができる。又工程数が少なく短時間で高い回収率でSAC中の白金族金属を回収することができる。更に第2のプロセスを繰り返すことで得られる金属銅の層の中の白金族金属含有率つまり濃縮率を容易に調節することもできる。このように本発明方法は、SACからの白金族金属の分離精製を極めて効果的に行うことが可能な画期的な方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 洋  
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内

(72)発明者 高田 正栄  
秋田県鹿角郡小坂町尾樽部94番地 小坂製  
錬株式会社内

(72)発明者 榊田 均

秋田県鹿角郡小坂町尾樽部94番地 小坂製  
錬株式会社内